

© WPI / DERWENT

- TI** - Large capacity high density polyethylene containers - formed by injection moulding and coating with chemically resistant and gas impermeable layer e.g. nylon 6 or 11 or EVA copolymer
- AB** - J55133920 HDPE having mol. wt. of ≥ 80000 or extra high density polyethylene is injection moulded into members for forming a large capacity container and the inner surface of each member is laminated or coated with a chemically resistant and gas impermeable resin layer. The members are then integrated into a container of a large capacity by high frequency or friction welding. The method e.g. comprises moulding the inner gas barrier layer having a shape conformable with the inner surface of member to be moulded later by vacuum or pressurised air moulding, securing the preformed sheet to the core of injection moulding machine and injection moulding polyethylene into the mould (the polyethylene member and inner barrier layer may be interleaved by a layer of polyethylene modified by an unsatd. carboxylic acid for enhancing the adhesion of the barrier layer), or by injection moulding polyethylene member, boring a number of holes through the moulded member, piling a heated barrier member on the inner surface of the member, sucking air through the holes to contact the barrier member firmly and welding the holes with a rod of the same material, or flame spraying the resin powder to form the barrier layer.
- PN** - JP55133920 A 19801018 DW198048 000pp
- JP62022866B B 19870520 DW198723 000pp
- OPD** - 1979-04-06
- PR** - JP19790041006 19790406
- PA** - (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM KK
- IC** - B29C27/04 ;B29C69/00 ;B29K23/00 ;B29L22/00 ;B65D25/14 ;B65D88/00
- AN** - 1980-85401C [48]

Full English translation of JP 55-133920 A

Japanese Patent Application Laid-Open No. 133920/1980

Publication Date: Oct. 18, 1980

Application No.: 41006/1979

Application Date: April 6, 1979

Applicant: Dai-Nippon Ink Chemical Industry Co., Ltd.

Inventors: Satoshi HIRABAYASHI, Koji KONDO

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

LARGE-SIZE CONTAINER

2. Claim:

A large-size container of high strength produced by integrating high-molecular-weight or ultra-high-molecular-weight polyolefin resin container structures of which the inner surfaces are coated or laminated with a resin highly resistant to chemicals and having good gas-barrier properties, in a mode of high-frequency welding or friction welding.

3. Detailed Description of the Invention:

The present invention relates to a large-size container produced by welding 2-layered or 3-layered container structures, which is extremely strong and highly resistant to chemicals and has good gas-barrier properties.

Containers composed of a main layer of polyolefin having a molecular weight of at least 250,000, an inner layer of polyamide resin which is to make the main layer resistant to

chemicals and have barrier properties, and an interlayer of unsaturated carboxylic acid-modified polyolefin which is to bond the two layers have already been proposed for large-size containers that are strong and resistant to chemicals and have good gas-barrier properties.

For producing the containers proposed, a multi-layered parison is formed through extrusion, and the parison is blow-molded.

Blow-molding is effective in producing containers of a relatively simple shape from raw resins of relatively good flowability, but is unfavorable for producing containers of a complicated shape from resins of low flowability, since moldings of a desired design are difficult to obtain in blow-molding. Blow-molded containers often have a thinner wall part than the designed thickness. The material of the polyamide resin layer which is to make the container structure resistant to chemicals and have gas-barrier properties is expensive, and the layer is satisfactorily effective even though it is thin. Therefore, in particular, the designed layer of the polyamide is desired to be as thin as possible. However, it is extremely difficult to make the thin layer have a uniform thickness in blow molding.

In addition, blow-molded containers could not be so designed that a baffle is inserted thereinto. A baffle, if installed in containers, is effective for preventing the

containers filled with fluid from giving a noise of the fluid when the containers are vibrated, and is effective for preventing the containers from being deformed. Further, rotary molding requires a long molding cycle and could not form thin layers with ease.

The present invention has been made in consideration of the above-mentioned matters, and is based on a technique of dividing a container into 2 or more container structures, separately forming the respective container structures in a mode of injection-molding, and then integrating them into one container by the use of a friction welder.

More precisely, high-density polyethylene (hereinafter referred to as HDPE) or ultra-high-molecular-weight high-density polyethylene (hereinafter referred to as EHDPE) is injection-molded to form the outer layer of each container structure that constitutes the essential part of the container of the invention.

For laminating or coating the inner surface of the outer layer of each container structure with an inner layer that acts to improve the chemical resistance and the gas-barrier properties of the container, various methods may be employable. Some typical examples of the methods are mentioned below.

a) A chemical-resistant and gas-barrier sheet of nylon 6 or 11 or the like is pre-formed by the use of a vacuum-forming machine or an air-pressure forming machine in

accordance with the shape of the inner wall of each container structure, the pre-formed sheet is applied to the core of a male mold of an injection-molding machine, and then EHDPE is injected thereover to obtain a container structure of which the outer layer is made of EHDPE and the inner layer is a barrier layer of nylon.

In case where the adhesiveness between EHDPE and nylon is desired to be increased, a nylon sheet laminated with a sheet of unsaturated carboxylic acid-modified polyethylene is pre-formed in the same manner as above and the modified polyethylene layer may serve as an interlayer.

b) In forming container structures each composed of an outer layer and an inner layer, an outer layer part is first injection-molded, some through-holes are formed through the outer layer part, a barrier layer of a heated nylon sheet or the like is attached to the inner surface of the outer layer, and air is sucked out through the through-holes so that the nylon sheet is airtightly adhered to the inner surface of the outer layer to obtain a container structure. In this case, an adhesive may be previously applied to the inner surface of the outer layer. The through-holes made through the outer layer are sealed up by inserting rod chips of the same material as that of the outer layer followed by welding them by the use of a welder.

c) Resin powder such as powdery nylon to form a barrier

layer is sprayed on the inner surface of a pre-formed outer layer of a container structure to form a barrier layer thereon, thereby obtaining a container structure.

The 2-layered or 3-layered container structures thus formed according to any of the methods mentioned above are then integrated into a large-size container by welding them at their welding surfaces by the use of a friction welder or a high-frequency welder. Prior to welding the container structures into a container, a baffle or the like of a desired shape may be disposed inside any of them, and the container thus having the baffle therein may have the effect mentioned above.

In addition to nylon mentioned above, the material usable for the gas-barrier inner layer may be any of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA), or other chemical-resistant and gas-barrier resins.

Having the constitution as above, the container of the invention can be formed with ease and with accuracy. It may be of any complicated shape, its strength, chemical resistance and gas-barrier properties are surely good, and a baffle can be installed therein. Therefore, the container is very suitable for automobile fuel tanks, especially for gasoline tanks for passenger cars. In addition, it has many other applications for, for example, transportation and storage of other various oils, chemicals, poisons, etc.

Examples of the invention are described below.

Example 1:

Container structures composed of an outer layer (3 mm), an interlayer (0.1 mm) and an inner layer (0.1 mm) were formed according to the method a) mentioned above, for which ultra-high-molecular-weight high-density polyethylene, Showa Yuka's SHOLEX 4551H was used for the main layer, or that is, the outer layer; nylon-11, Organico's Rilsan, or EVA, Kuraray's Eval for the inner layer; and unsaturated carboxylic acid-modified polyethylene for the interlayer. Using a friction welder, the container structures were integrated, and the resulting container was tested for gasoline permeation therethrough. The test result is given in Table 1. The conditions for producing the container and for testing it are mentioned below.

[Molding]

Injection-molding machine: Mitsubishi Natoco 400 tons.

Cylinder temperature: former part, 270°C; center part, 255°C; latter part, 240°C.

Injection pressure: high pressure, 145 kg/cm²; retention pressure, 130 kg/cm².

Screw revolution: 39 rpm.

Welder: friction welder.

Container capacity: 500 cc.

[Measurement of gas permeation]

Method: The container to be tested is filled with gasoline,

and its weight is measured. This is left for 1 day, and its weight is measured. From the data, obtained is the total gasoline permeation through the container, and this is divided by the surface area of the container. The resulting value indicates the gasoline permeation/cm²·day, through the container tested. The container is tested in a room at 40°C.

Table 1

Container Tested	
EHDPE alone	gr/day·cm ² 3×10^{-3}
EHDPE Modified polyethylene EVA	1.3×10^{-3}
EHDPE Modified polyethylene Nylon-11	1.1×10^{-3}

The molded container was tested for the friction welding strength.

Welding condition:

Air pressure, 6.0 kg/cm²,

Welding time, 6.0 sec,

Weld pitch: 3.0 mm,

Weld width: 4 mm.

(1) Hydraulic test:

Using a hydraulic tester, high-pressure water is injected into the container to be tested, and the strength at break of the welded part of the container is measured.

Result: No water leaked out through the welded part of the container tested, under a pressure not higher than 8 kg/cm²G. (Under a pressure higher than it, the stopper fell out, and the container could not be tested any more.)

(2) Drop and impact test:

The container to be tested is filled with water, and dropped onto a flat concrete surface so that its welded part collides against it.

Result:

Not cracked, when the container was dropped from a height of 2 m or shorter.

Partly cracked, when the container was dropped from a height of 2 to 3 m.

(3) Tensile strength test:

A strip of 25 mm wide with the welded part being the center thereof is sampled from the container to be tested, and its tensile strength is measured with a Shimadzu Seisakusho's autograph, IS-5000, in a room at 20°C, at a pulling rate of 10 mm/min.

Result:

The tensile strength of the sample tested fell between 240 and 260 kg/cm², not significantly differing from that of the nude substrate. (The tensile strength of the nude substrate was 290 kg/cm².)

Full English translation of JP 55-133920 A

Patent Applicant: Dai-Nippon Ink Chemical Industry Co., Ltd.

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭55—133920

⑤ Int. Cl.³
B 29 C 27/04
27/08

識別記号

庁内整理番号
7722—4F
7722—4F

④ 公開 昭和55年(1980)10月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

③ 大型容器

① 特 願 昭54—41006
② 出 願 昭54(1979)4月6日
⑦ 発 明 者 平林諭
長岡京市竹の台3 D3—402

⑦ 発 明 者 近藤浩司
東京都板橋区蓮根2—8—27
⑧ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

1 発明の名称

大 型 容 器

2 特許請求の範囲

内側に耐薬品性及びガスバリアー性大の樹脂を積層又はコーティングした高分子量又は超高分子量のポリオレフィン系樹脂製容器構成体を高周波溶接又は摩擦溶接して一体化した強度大なる大型容器。

3 発明の詳細な説明

本発明は2層又は3層から成る容器構成体を溶接した耐薬品性及びガスバリアー性に優れ、かつ強度の極めて大きい大型容器に係るものである。

従に、耐薬品性、ガスバリアー性及び強度に優れた大型容器として、分子量25万以上のポリオレフィンを主体層とし、これに耐薬品性、バリアー性を附与するための内層

としてポリアミド系樹脂と前記2層を接合するための中間層として不飽和カルボン酸変性ポリオレフィンをを用いる容器が提案されている。

そして、上記提案の容器の製法は、押出し機により多層のバリソンを成形し、該バリソンをブロー成形機により成形されるものであつた。

しかしながら、ブロー成形は、比較的簡単な形状を有する容器であつて、しかも原料樹脂も比較的流動性のいいものを使用する場合には効果的であるが、容器の形状が複雑であり、かつ流動性の悪い樹脂を使用する場合には、設計厚み以下の薄肉部を生ずるなど、設計された型通りの成形品を得るのは困難である。特に耐薬品性及びガスバリアー性を附与する目的で設けられるポリアミド系樹脂層は、樹脂が高価であることと、薄層でもその効果を十分奏し得ることから、設計厚は出来る限り薄くすることが要求される

が、ブロー成形ではこの薄肉層を均一な厚みに成形することは極めて困難である。

更には、ブロー成形による容器では、液体収納容器が振動したとき、液体の波動音の発生を防止したり、容器の倒伏を減少させたりする効果を奏する邪魔板を容器内へ挿入する構造を採用することが出来ない。又、回転成形法は成形サイクルが長く、薄層を形成することが困難である。

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、容器を2つ又はそれ以上のいくつかの容器構成体に分割し、各容器構成体を射出成形し、しかる後各容器構成体をフリクションウエルダー（摩擦溶接機）により一体となして容器とすることを基本とするものである。

更に詳細には、本発明において容器の主体をなす容器構成体の外層部は、分子量が8万以上の高密度ポリエチレン（以下 HDPE という）又は超高分子量高密度ポリエチレン

が出来る。

b) 外層と内層からなる容器構成体を成形するに際し、先ず外層部を射出成形し、該外層部に貫通するいくつかの孔をあけておき、加熱されたナイロンシートの如きバリアー層を前記外層の内側に密着させた後、前記孔より空気を吸引しナイロンシート等を外層の内壁に沿って密着させて容器構成体を得る。この場合外層の内側に接着剤を予め塗布しておくことも出来る。又外層にあげた孔は外層と同じ材料の薄片を挿入し溶接機で溶着し孔を埋めておく。

c) 粉末ナイロン等のバリアー層を形成する樹脂粉末を予め形成された容器構成体外層の内側に溶射造膜しバリアー層を形成して容器構成体を得る。

以上の如き方法を適宜採用することにより成形された2層又は3層より成る容器構成体は、次いで摩擦溶接機或い

特開昭55-133920(2)
ン（以下 EHDPE という）を射出成形するものとする。

容器の耐薬品性及びガスバリアー性を向上させるための内層を前記容器構成体の外層の内側に複層又はコーティングする方法は種々考えられるが、代表的な例を示せば次の通りである。

a) ナイロン6又は11などの耐薬品性、ガスバリアー性シートを真空成形機又は圧空成形機により、容器構成体の内腔形状に合わせて成形し、該プレ成形したシートを射出成形機の合金型（コブ）に被着し、次いで EHDPE を射出し、外層が EHDPE で内層がナイロンの如きバリアー層である容器構成体を得る。

EHDPE とナイロンとの接着性を上げようとする場合にはナイロンシートに不飽和カルボン酸変性ポリエチレンを予め複層したシートを前記と同様に成形し、変性ポリエチレン層が中間層となるようにして使用すること

は高周波溶接機により、各容器構成体の接合面に溶接され一体化された大型容器構成体の溶接に先立ち、構成体の内側に適宜形状の邪魔板等を設置することにより、容器内に邪魔板等の構成体が挿入された前記効果を奏する容器とすることが出来る。

なお、ガスバリアー性の内層として使用し得る材料としては前記ナイロンのほか、エチレン酢酸ビニル共重合物（EVA）、その他耐薬品性、ガスバリアー性に優れた樹脂を適宜用いることが出来る。

本発明の容器は上記構成より成り、複雑な形状の容器を容易に精度よく成形出来ること、十分な強度、耐薬品性、ガスバリアー性を確実に与えることが可能であること、更には邪魔板の挿入が出来ること等から、自動車の燃料タンク、中でも採用自動車のガソリンタンクに極めて適している。其の他各種油類、薬品類、劇毒物等の運搬及び貯蔵用

容器としてもその利用価値大である。

以下、実施例について説明する。

実施例 1

主体層である外層に超高分子量高密度ポリエチレンである昭和油化樹脂製シヨウレックス4551Hを使用し、内層にナイロン-11であるアキテスコルガニコ社製リルサン又はEVAであるクラレ社製エパールを使用し、中間層として不飽和カルボン酸変性ポリエチレンを使用して前記a)の方法により外層(3mm)、中間層(0.1mm)、内層(0.1mm)の容器筒成体を成形し、該各容器筒成体を厚さ容接機によつて一体化した容器についてガソリン透過量の測定結果を表-1に示す。なお各条件は下記の通りである。

〔成 形〕

射出成形機 三菱ナトコ 400トン

-7-

表 - 1

試 料	
EHDPPE 以 体	$\frac{g}{cm^2 \cdot 日 \cdot cm^2}$ 3×10^{-3}
EHDPPE 変性ポリエチレン EVA	1.3×10^{-3}
EHDPPE 変性ポリエチレン ナイロン-11	1.1×10^{-3}

前記成形した容器について厚さ容接の強度試験を行なつた。

容 接 条 件

空気圧力 6.0 kg/cm^2
 容接時間 6.0 sec
 容接振巾 3.0 mm
 溶 灯 巾 4 mm

-9-

特開昭55-133920(3)

シリンダー温度 前部 270°C
 中部 255°C
 後部 240°C
 射 出 圧 高圧 145 kg/cm^2
 保持圧 130 kg/cm^2
 スクリュー回転数 39 r.p.m
 溶 接 機 フリクシオンウエルダー
 成形容器容量 500 cc

〔 ガス透過量測定 〕

測定方法……容器にガソリンを満たし、圧力測定し、

1日放置した後の圧力を測定して、全透過量を算出し、この透過量を容器の表面積で除し1 cm^2 当りの1日の透過量で示した。室温は 40°C で行なつた。

-8-

- (1) 耐水圧試験……水圧機を使用して容器内に高圧水を注入し、溶接部の破壊強度を測定。

結果 8 kg/cm^2 (ゲージ圧) 以内では溶接部からの水もれは全くなし(これ以上は栓が抜けて測定不能)

- (2) 落下衝撃試験……容器内に水を満たして密封し、平らなコンクリート面に溶接部が当たるように落下させた。

結果 2回以下 亀裂なし
 2~3回 1部亀裂

- (3) 引張強度試験……溶接部を中心にして巾25mmのサンプルを採取し、島津製作所製オートグラフ I8-5000Kより、室温 20°C 、引張速度 10 mm/min で測定。

-10-

特開昭55-133920(4)

結果 $2.40 \sim 2.60 \text{ kg/cm}^2$ では生基材強度と

大差なし。

(生基材 2.90 kg/cm^2)

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社